

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 102 18 752 A 1

(51) Int. Cl.⁷:
C 11 D 1/66

(21) Aktenzeichen: 102 18 752.5
(22) Anmeldetag: 26. 4. 2002
(43) Offenlegungstag: 13. 11. 2003

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

(72) Erfinder:
Ruland, Alfred, Dr., 69198 Schriesheim, DE;
Scholtissek, Martin, Dr., 67157 Wachenheim, DE;
Tropsch, Jürgen, Dr., 67354 Römerberg, DE; Baur,
Richard, Dr., 67112 Mutterstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Alkoxylatgemische und diese enthaltende Waschmittel
(55) Das Alkoxylatgemisch enthält
0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (I)
 $C_nH_{2n+1}O(A)_x(B)_yH$
mit der Bedeutung
A Ethylenoxy
B C₃-C₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,
wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend
oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger
Reihenfolge vorliegen können.
n ganze Zahl im Bereich von 8 bis 11,
x Zahl im Bereich von 1 bis 20,
y Zahl im Bereich von 0 bis 10 und
0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (II)
 $C_mH_{2m+1}O(A)_v(B)_wH$
mit der Bedeutung
A Ethylenoxy
B C₃-C₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,
wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend
oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger
Reihenfolge vorliegen können,
m ganze Zahl im Bereich von 12 bis 24,
v Zahl im Bereich von 1 bis 50,
w Zahl im Bereich von 0 bis 10.

DE 102 18 752 A 1

DE 102 18 752 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Alkoxylatgemische und diese enthaltende Waschmittel wie auch Verfahren zur Herstellung der Alkoxylatgemische und die Verwendung des Waschmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien.
- 5 [0002] Waschmittel im Sinne dieser Erfindung dienen in der Regel zum Waschen von mehr oder weniger flexiblen Materialien, vorzugsweise solchen, die natürliche, synthetische oder halbsynthetische Fasermaterialien enthalten oder daran bestehen und die demzufolge zumindest teilweise einen textilen Charakter aufweisen.
- [0003] Waschmittel dieser Art sind im Stand der Technik vielfach beschrieben worden. Einen sehr guten Überblick über die Wirkungsweise und die Zusammensetzung von Waschmitteln findet man beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A8, (1986), Seiten 315 ff, Stichwort "Detergents" sowie in Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products, AOCS Press, 2000. Die Waschmittel enthalten ein Tensid oder mehrere Tenside aus gleichen oder unterschiedlichen Tensidgruppen und in der Regel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, die entweder zur Konfektionierung erforderlich sind und/oder die einer Anpassung der Waschmittel an den geplanten speziellen Verwendungszweck oder die Art der Anwendung (waschen von Hand oder in Maschinen) dienen. Bestandteile, die neben den verschiedenen Tensiden in wechselnden Kombinationen und Anteilen in vielen Waschmitteln eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Builder (Sequestrierungsmittel) und Co-BUILDER, pH-Regulatoren, wie anorganische oder organische Säuren, anorganische oder organische Basen und Puffersysteme, Ionenaustauscher, Dispergiermittel, Schmutztragemittel, Verdickungsmittel, Enzyme, Bleichsysteme, hydrotrope Verbindungen als Lösungsvermittler bzw. Solubilitätsatoren, wie z. B. Harnstoff oder Alkohole, Schaumregulatoren zur Stabilisierung oder Dämpfung des Schaums, Haut- und Korrosionsschutzmittel, desinfizierende Verbindungen oder Systeme, beispielsweise solche, die Jod enthalten oder die Chlor oder unterchlorige Säure freisetzen, wie z. B. Dichloroisocyanurat, Parfüm, Farbstoffe, optische (fluoreszierende) Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Stell- und Konfektionierungsmittel und desinfizierende Verbindungen. Wesentlichen Anteil an der Reinigungswirkung der im Stand der Technik beschriebenen Waschmittel haben die darin enthaltenen Tenside. Verwendung finden ionische Tenside und zwar sowohl anionische wie beispielsweise Alkoholsulfate, 25 Alkoholethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Sulfosuccinate als auch kationische Tenside, wie z. B. beispielsweise C₈ bis C₁₆-Dialkyldimethylammoniumsalze, Dialkoxydimethylammoniumsalze oder Imidazoliniumsalze mit langkettigem Alkylrest.
- [0004] Auch der Einsatz von amphoteren Tensiden, beispielsweise von Derivaten von sekundären oder tertiären Aminen wie z. B. C₆-C₁₈-Alkylbetainen oder C₆-C₁₅-Alkylsulfobetainen oder Aminoxiden wie Alkyldimethylaminoiden ist bereits beschrieben worden.
- 30 [0005] Auch nichtionische Tenside, insbesondere auch Alkoxylate und Polyglycoside von Alkanolen mit insbesondere 8 bis 20 C-Atomen sowie Alkoxyaten von Alkylaminen und Alkylamiden werden in Waschmitteln eingesetzt. Es ist insbesondere auch bekannt, Alkoxylate von Oxoalkoholen mit 10 bis 13 C-Atomen als Tenside in Waschmitteln einzusetzen. In der DE-A-100 29 692 sind derartige Alkoxylate beschrieben.
- 35 [0006] Im Interesse eines möglichst sparsamen Stoffeinsatzes, hoher Wirtschaftlichkeit und geringer Umweltbelastung streben die Waschmittelhersteller nach einer stetigen Verbesserung der Wirksamkeit ihrer Produkte und insbesondere der darin enthaltenen Tenside.
- [0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Alkoholalkoxylat-Tensidsystemen, die in Wasch- und Reinigungsmitteln zu einer verbesserten Schmutzentfernung führen und das Leistungsspektrum der Wasch- und Reinigungsmittel verbessern.
- 40 [0008] Die Aufgabe wird erfahrungsgemäß gelöst durch ein Alkoxylatgemisch, enthaltend 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (I)
- 45 C_nH_{2n+1}O(A)_x(B)_yH (I)
- mit der Bedeutung
A Ethylenoxy
B C₃-C₁₀-Alkylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,
50 wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,
n ganze Zahl im Bereich von 8 bis 11,
x Zahl im Bereich von 1 bis 20,
y Zahl im Bereich von 0 bis 10, und
55 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (II)
- C_mH_{2m+1}O(A)_v(B)_wH (II)
- mit der Bedeutung
A Ethylenoxy
60 B C₃-C₁₀-Alkylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,
wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,
m ganze Zahl im Bereich von 12 bis 24,
65 v Zahl im Bereich von 1 bis 50,
w Zahl im Bereich von 0 bis 10.
[0009] Es wurde erfahrungsgemäß gefunden, dass die Alkoxylatgemische, die sich von kürzerketten und längerkettenigen Alkanolen ableiten, ein gegenüber bekannten Systemen deutlich verbessertes Waschverhalten zeigen. Die Verbes-

serung ist insbesondere im Vergleich zum Einsatz von ausschließlich kurzkettigen Alkanolethoxylaten deutlich. Die Verwendung derartiger kurzkettiger Alkanolalkoxylate in Detergenzzusammensetzungen ist an sich bekannt.

[0010] WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxyaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxylate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können. Für derartige Alkoxylate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxylate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxylate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

[0011] WO 94/11330 betrifft Alkoxyate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxyaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxyate ein gutes Benetzungswirkung zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

[0012] In der US 2,508,036 sind Ethoxylate von 2-n-Propylheptanol mit 5 bis 15 mol Ethylenoxid beschrieben. Es ist angegeben, dass die Alkoxyate ein verbessertes Benetzungswirkung in wässrigen Lösungen zeigen und daher in Waschmitteln in Kombination mit Bildern eingesetzt werden können.

[0013] Im folgenden werden die kurzkettige und die langkettige Alkanolalkoxylatkomponente der erfundungsgemäßen Alkoxyatlasmische näher erläutert.

[0014] Die erfundungsgemäßen Gemische enthalten 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% mindestens eines Alkoxyats der allgemeinen Formel (I). Entsprechend enthalten sie 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% mindestens eines Alkoxyats der allgemeinen Formel (II).

[0015] Im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) hat A die Bedeutung Ethylenoxy. B bedeutet vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon, vorzugsweise Propylenoxy oder Butylenoxy, insbesondere Propylenoxy.

[0016] n ist eine ganze Zahl im Bereich von 8 bis 11, vorzugsweise hat n den Wert 10. Es kann sich dabei um lineare oder verzweigte Alkylreste handeln, wobei auch Gemische von linearen und verzweigten Alkylresten vorliegen können. Besonders bevorzugt hat im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I), in dem n den Wert 10 hat, der Rest C₁₀H₂₁ die Bedeutung C₅H₁₁CH(C₃C₇)CH₂. Damit leitet sich das kürzerkettige Alkoxylat vorzugsweise von 2-Propylheptanol ab, wobei auch Gemische von Isomeren vorliegen können.

[0017] Beispielsweise können im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-%

Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und

1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-%

Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat, im Gemisch vorliegen. Dabei hat C₃H₇ vorzugsweise die Bedeutung n-C₃H₇.

[0018] Die Herstellung von 2-Propylheptanol(en) kann ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erfolgen. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 3268, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313. Die Hydrierung des Aldolkondensationsprodukt folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

[0019] Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z. B. Marcel Guerbet, C. R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des weiteren ist auf Römpf, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron 1967, Vol. 23, Seiten 1723–1733, hinzuweisen.

[0020] In der allgemeinen Formel (I) ist x eine Zahl im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12. y ist eine Zahl im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5, besonders bevorzugt hat y den Wert 0. Die Werte von x und y stellen Mittelwerte dar, da bei der Alkoxylierung von Alkanolen in der Regel eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten wird. Daher können x und y, wie auch die nachstehend diskutierten v und w von ganzzahligen Werten abweichen. Die Verteilung des Alkoxylierungsgrades kann in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden. Werden neben Ethylenoxid auch ein oder mehrere längerkettige Alkylenoxide zur Alkoxylierung eingesetzt, so können die unterschiedlichen Alkylenoxidreste statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen. Besonders bevorzugt wird nur mit Ethylenoxid alkoxyliert, so dass ein reiner (Poly)ethylenoxid-Rest vorliegt. Der Mittelwert der Homologenverteilung wird durch die angegebenen Zahlen x und y dargestellt.

[0021] Im längerkettigen Alkoxylat der allgemeinen Formel (II) haben A und B vorzugsweise die vorstehende Bedeutung. m ist eine ganze Zahl im Bereich von 12 bis 24, vorzugsweise von 12 bis 18, besonders bevorzugt von 12 bis 15. Der Alkyrest C_mH_{2m+1} kann dabei linear oder verzweigt sein. Es können auch Gemische von linearen und verzweigten Alkylresten vorliegen. Sie können aus beliebigen geeigneten Quellen stammen. Die linearen Alkohole sind nativen oder synthetischen Ursprungs. Unter den verzweigten Alkoholen sind beispielsweise zu nennen:

- Oxoalkohole auf Basis von linearen oder verzweigten Olefinen,
- sekundäre Alkohole, beispielsweise gewonnen durch Paraffinoxidation,
- Alkohole, gewonnen durch den SHOP-Prozess,

- Alkohole, erhältlich über die GIL-Technologie,
- Alkohole, erhältlich über die Fischer-Tropsch-Technologie,
- Alkohole, erhältlich über Gerüstisomerisierung der zur Oxierung eingesetzten Olefine entsprechend WO 98/23566.

5 [0022] v ist eine Zahl im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise von 3 bis 15. b ist eine Zahl im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 5. Insbesondere hat w den Wert 0. Es kann auf die vorstehenden Ausführungen zu x und y bei den kürzerkettigen Alkoholalkoxylaten verwiesen werden.

10 [0023] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxylatgemischen wie sie vorstehend beschrieben sind, bei dem Alkanole der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}OH$ und $C_mH_{2m+1}OH$ mit der angegebenen Bedeutung für n und m mit C_{2-5} -Alkylenoxiden unter Alkoxylierungsbedingungen umgesetzt werden und vor oder nach dem Alkoxylieren oder nach einem teilweisen Alkoxylieren miteinander gemischt werden.

15 [0024] Die Alkoxylierung kann beispielsweise unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren wie Alkalihydroxiden, Alkalialkoholaten durchgeführt werden. Durch den Einsatz dieser Katalysatoren resultieren spezielle Eigenschaften, insbesondere der Verteilung des Alkoxylierungsgrades.

20 [0025] Die Alkoxylierung kann zudem unter Verwendung von Lewis-saurer Katalysatoren mit den daraus resultierenden speziellen Eigenschaften durchgeführt werden, insbesondere in Gegenwart von $BF_3 \times H_3PO_4$, BF_3 Dietherat, $SbCl_5$, $SnCl_4 \times 2 H_2O$, DMC, Hydrotalcit.

25 [0026] Dabei kann der überschüssige Alkohol abdestilliert werden, oder das Alkoxylat kann durch einen Zwei-Sufen-Prozess gewonnen werden. Auch die Herstellung gemischter Alkoxylate aus beispielsweise EO und PO ist möglich, wobei sich an den Alkanolrest zunächst ein Polyethylenoxid-Block und anschließend ein Ethylenoxid-Block anschließen können, oder zunächst ein Ethylenoxid-Block und sodann ein Propylenoxid-Block. Auch statistische/random-Verteilungen sind möglich. Bevorzugte Umsetzungsbedingungen sind nachstehend angegeben.

30 [0027] Vorzugswise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R^2-OH , zugesetzt werden. (Vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180)

35 [0028] Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsauren eignen sich auch Lewissäuren wie z. B. $AlCl_3$ oder BF_3 . (Vergl. P. H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963).)

[0029] Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis etwa 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßem Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60% mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.

[0030] Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkürlich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht so erhält man Polyetherketten, mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

[0031] Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im wesentlichen dem sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert entspricht.

45 [0032] Die erfindungsgemäßen Alkoxylatgemische werden vorzugsweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, in denen sie zu einer Verbesserung der Wascheigenschaften führen. Die Erfindung betrifft auch ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein wie vorstehend beschriebenes Alkoxylatgemisch. Das Alkoxylatgemisch wird dabei üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt. Das Wasch- oder Reinigungsmittel wird vorzugsweise zum Waschen oder Reinigen von Textilien verwendet.

50 [0033] Der Mindestanteil der erfindungsgemäßen Alkoxylatgemische am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Waschmittel wird so bemessen, dass sich eine signifikante Wirkung dieses Zusatzes zeigt. In der Regel wird eine gute Waschwirkung, insbesondere eine sehr gute Primärwaschwirkung der erfindungsgemäßen Waschmittel erreicht, wenn der Anteil der Gemische in dem erfindungsgemäßen Waschmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-% beträgt.

55 [0034] Waschmittel im Sinne dieser Erfindung dienen in der Regel zum Waschen von mehr oder weniger flexiblen Materialien, vorzugsweise solchen, die natürliche, synthetische oder halbsynthetische Fasermaterialien enthalten oder daraus bestehen und die demzufolge in der Regel zumindest teilweise einen textilen Charakter aufweisen. Die faserhaltigen oder aus Fasern bestehenden Materialien können prinzipiell in jeder im Gebrauch oder der Herstellung und Verarbeitung vorkommenden Form vorliegen. Beispielsweise können Fasern ungeordnet in Form von Flocke oder Haufwerk, geordnet in Form von Fäden, Garnen, Zwirnen, oder in Form von Flächengebilden wie Vliesten, Lodenstoffen oder Filz, Geweben, Gewirken in allen denkbaren Bindungsarten vorliegen.

60 [0035] Es kann sich um Rohfasern oder um Fasern in beliebigen Verarbeitungsstadien handeln und es können natürliche Eiweiß- oder Zellulosefasern wie Wolle, Seide, Baumwolle, Sisal, Hanf, Kokosfasern oder Synthesefasern wie beispielsweise Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern sein.

65 [0036] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch zur Reinigung von faserhaltigen Materialien, wie z. B. rückenbeschichteten Teppichen mit geschnittenem oder ungeschnittenem Flor dienen.

[0037] Die Zusammensetzungen der Waschmittel werden vorzugsweise den verschiedenen Zwecken angepasst, wie es

DE 102 18 752 A 1

dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufig ist. Hierzu können den erfindungsgemäßen Waschmitteln alle zweckentsprechenden aus dem Stand der Technik bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt werden.

[0038] In Waschmitteln können neben den erfindungsgemäßen Gemischen beispielsweise vorliegen:

- Builder und Cobuilder, wie Polyphosphate, Zeolithe, Polycarboxylate, Phosphonate oder Komplexbildner
- ionische Tenside, wie Alkoholsulfate/-ethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate und andere Alkoholsulfate/-ethersulfate
- andere nichtionische Tenside, wie Alkylaminalkoxylate, Alkylpolyglucoside
- optische Aufheller
- Farübertragungsinhibitoren, wie Polyvinylpyrrolidon der Molmassen 8.000 bis 70.000, Vinylimidazol/Vinylpyrrolidon-Copolymere mit einem Molverhältnis der Monomeren von 1 : 10 bis 2 : 1 und Molmassen von 8.000 bis 70.000 sowie Poly-4-vinylpyridin-N-oxide mit Molmassen von 8.000 bis 70.000.
- Stellmittel, wie Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat
- Soil Release-Mittel
- Inkrustationsinhibitoren
- Bleichsysteme, enthaltend Bleichmittel, wie Perborat, Percarbonat und Bleichaktivatoren, wie Tetraacetylenthediamin sowie Bleichstabilisatoren
- Parfum/-öle
- Schaumdämpfer, wie Silikonöle
- Enzyme, wie Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Proteasen
- Alkalispender, wie lösliche Alkalisislikate, z. B. Pentanatriummethasilikat, Nariumcarbonat.

[0039] In flüssigen Waschmitteln können beispielsweise zusätzlich Lösungsmittel, wie Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propanenglycol, Butylglycol usw. eingesetzt werden.

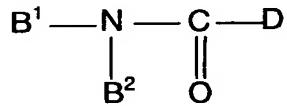
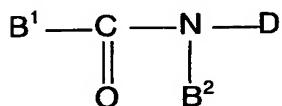
[0040] In tablettenförmigen Waschmitteln können zusätzlich Tabletterhilfsmittel, wie Polyethylenglycole mit Molmassen von mehr als 1000 g/mol, Polymerdispersionen sowie Tablettensprengmittel, wie Cellulosederivate, vernetzte Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, wie Zitronensäure und Natriumbicarbonat eingesetzt werden. Eine detailliertere Aufführung möglicher Inhaltsstoffe wird nachfolgend gegeben.

[0041] In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die erfindungsgemäß eingesetzten Gemische mit anderen nichtionischen Tensiden, wie Alkylaminalkoxilaten, Alkylamidalkoxilaten, Alkylpolyglucosiden, oder mit ionischen, vorzugsweise anionischen, Tensiden, wie z. B. Alkoholsulfat-ethersulfaten, Alkylbenzolsulfonaten, α -Olefinsulfonaten, Sulfosuccinaten, oder mit amphoteren Tensiden, wie z. B. Alkylaminoden, oder Betainen zu kombinieren.

[0042] Im Folgenden werden Beispiele für zur Kombination geeignete Tenside unterschiedlicher Natur genannt: Eine Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenolethoxylate mit C₆ bis C₁₄-Alkyketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxydeinheiten.

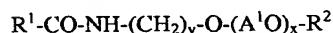
[0043] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 6 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

[0044] Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Strukturen



wobei B¹ ein C₆- bis C₂₂-Alkyl, B² Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B¹ für C₁₀- bis C₁₈-Alkyl, B² für CH₃ und D für einen C₅- oder C₆-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C₁₀- bis C₁₈-Carbonsäuren.

[0045] Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



in der R¹ einen C₅- bis C₂₁-Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,

R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet,

A¹ für C₂- bis C₄-Alkylen steht,

y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

[0046] Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C₈- bis C₁₈-Fettsäuremethylestern.

[0047] Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

[0048] Die zusätzlichen nichtionischen Tenside ("Niotenside") liegen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln vor-

DE 102 18 752 A 1

zugsweise in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, vor allem 0,5 bis 20 Gew.-%, vor [0049] Man kann zusätzlich einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

5 [0050] Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylulfat und Talgfettalkoholsulfat.

[0051] Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen 10 C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte 15 C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

[0052] Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkan-sulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von gesättigten und/oder ungesättigten C₅ bis C₂₄-Carbonsäuren.

[0053] Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

[0054] Weiterhin eignen sich als anionische Tenside noch C₈- bis C₂₄-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte 25 Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylsethionate, Acyltaurate, Acylmethytaurate, Alkylbersteinsäuren, Alkenylbersteinsäuren oder deren Halbester oder Halbamide, Alkylsulfobersteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobersteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

[0055] Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

[0056] Die anionischen Tenside liegen in den erfundungsgemäßen Waschmitteln vorzugsweise in einer Menge von bis 35 zu 30 Gew.-%, beispielsweise von 0,1 bis 30 Gew.-%, vor allem 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 3 bis 20 Gew.-% vor. Werden C₉- bis C₂₀-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-%, zum Einsatz.

[0057] Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Anionentenside einsetzen. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur 40 Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z. B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

[0058] Ferner können die erfundungsgemäß einzusetzenden Tensidgemische mit kationischen Tensiden, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C₈- bis C₁₆-Dialkyldimethylammoniumsalzen, Dialkoxymethylammoniumsalzen oder Imidazoliniumsalzen mit langkettigem Alkylrest; und/oder mit amphoteren Tensiden, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivaten von sekundären oder tertiären Aminen wie z. B. C₆-C₁₈-Alkylbetainen oder C₆-C₁₅-Alkylsulfobetainen oder Alkylamidobetainen oder Aminoxiden wie Alkyldimethylaminoxiden kombiniert werden.

[0059] Ferner können kationische Tenside eingesetzt werden, wie sie in der WO 99/19435 beschrieben sind.

[0060] In der Regel werden die erfundungsgemäß einzusetzenden Gemische mit Buildern (Sequestrierungsmitteln) wie 50 z. B. Polyphosphaten, Polycarboxilaten, Phosphonaten, Komplexbildnern, z. B. Methylglycidiessigsäure und deren Salze, Nitrilotriessigsäure und deren Salze, Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze sowie gegebenenfalls mit Cobuildern kombiniert.

[0061] Einzelne zur Kombination mit den erfundungsgemäß einzusetzenden Gemischen gut geeignete Buildersubstanzen seien im Folgenden aufgezählt:

55 Geeignete anorganische Builder sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolith. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithen sind beispielsweise beschrieben in der US-A-4604224.

[0062] Als Builder geeignete kristalline Silicate sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z. B. δ-Na₂Si₂O₅ 60 oder β-Na₂Si₂O₅. Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate. Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat sind ebenfalls verwendbar.

[0063] Geeignete anorganische Buildersubstanzen auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 65 Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

[0064] Übliche, als anorganische Builder eingesetzte Phosphate sind Alkaliorthophosphate, und/oder -Polyphosphate wie z. B. Pentanatriumtriphaspat.

- [0065] Die genannten Builder-Komponenten können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.
- [0066] Ferner ist es in vielen Fällen zweckmäßig den erfundungsgemäßen Waschmitteln Co-Builder zuzufügen. Beispiele für geeignete Substanzen sind im Folgenden aufgelistet:
- In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfundungsgemäßen Waschmittel zusätzlich zu den anorganischen Buildern 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-salzen.
- [0067] Als organische Cobuilder geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren sind beispielsweise: Phosphonsäuren wie z. B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure); C₄- bis C₂₀-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetra-carbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C₂- bis C₁₆-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten; C₄- bis C₂₀-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Glucosäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobiosäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure; Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure, β-Alanidiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiesigsäure, Isoserindiessigsäure, Alkylethylendiamin-triacetate, N,N-bis(Carboxymethyl)glutaminsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycid-diessigsäure.
- [0068] Als organische Cobuilder geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise: Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind; Co- und Terpolymere ungesättigter C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere aus der unten angegebenen Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%, aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-% einpolymerisiert sein können.
- [0069] Als ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.
- [0070] Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.
- [0071] Die Gruppe (ii) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₂- bis C₂₂-Olefine, Vinylalkylether mit C₁- bis C₈-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C₁- bis C₈-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C₂- bis C₆-Olefine, Vinylalkylether mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.
- [0072] Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 43 13 909 bekannt.
- [0073] Die Gruppe (iii) umfasst (Meth)acrylester von C₁- bis C₈-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C₁- bis C₈-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.
- [0074] Als organische Cobuilder eignen sich auch Homopolymeren der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure, insbesondere der Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymeren von Dicarbonsäuren, wie z. B. Copolymeren von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 95 : 5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30 : 70 bis 90 : 10 mit Molmassen von 1000 bis 150000; Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) : 90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) : 10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30 : 70 bis 70 : 30 variieren kann; Copolymeren von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40 : 60 bis 80 : 20, wobei Copolymeren von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50 : 50 besonders bevorzugt sind.
- [0075] Pfpfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 44 15 623 und DE-A 43 13 909, eignen sich ebenfalls als organische Cobuilder.
- [0076] Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.
- [0077] Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).
- [0078] Als Pfropfgrundlage sind abgebaut Polysaccharide wie z. B. sauer oder enzymatisch abgebauten Stärken, Inulin oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaut Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylene-glycole mit Molmassen mit bis zu M_w = 5000 wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymeren und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C₁- bis C₂₂-Alkohole. (vgl. US-A-5756456)
- [0079] Als organische Cobuilder geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-41 06 355 und EP-A-656914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.
- [0080] Als organische Cobuilder geeignete Polyamidocarbonsäuren sind modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 und EP-A-581452.
- [0081] Als organische Cobuilder verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄- bis C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄- bis C₂₅-Mono- oder -

DE 102 18 752 A 1

Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C₆- bis C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C₆- bis C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

[0082] Als organische Cobuilder eignen sich weiterhin Iminodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarbonylate, Alkylpolyaminocarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamate, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z. B. Agaricinsäure, Poly- α -hydroxyacrylsäure, N-Acylethylendiamintriacetate wie Lauroylethylendiamintriacetat und Alkylamide der Ethylendiamintetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

[0083] Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

[0084] Weitere geeignete (Co)builder sind in WO 99/19435 beschrieben.

[0085] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel zusätzlich, insbesondere zusätzlich zu den anorganischen Buildern, den anionischen Tensiden und/oder den nichtionischen Tensiden, 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, wie sie in der WO 97/19159 beschrieben sind.

[0086] Häufig ist es auch zweckmäßig, den erfindungsgemäßen Waschmitteln Bleichsysteme, bestehend aus Bleichmitteln, wie z. B. Perborat, Percarbonat und gegebenenfalls Bleichaktivatoren, wie z. B. Tetraacetylthiethylendiamin, + Bleichstabilisatoren sowie gegebenenfalls Bleichkatalysatoren zuzusetzen.

[0087] In diesen Fällen enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonäsuren, z. B. Diper-oxododecandcarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoperoxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z. B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z. B. Harnstoff-Perhydrat, oder von anorganischen Peroxosalzen, z. B. Alkalimetallpersulfaten, oder -perroxidisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, Bleichaktivatoren.

[0088] Als Bleichaktivatoren eignen sich:

- polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkaiimetallsalze, z. B. Natrium-p-nanoyloxybenzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetylthiethylendiamin und -ethylenediamin (TAED), N,N-Diacetylaniolin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- N,N'-Diacylsulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfurylamid;
- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam;
- Anthranilderivate wie z. B. 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylecyanurat;
- Oximester und Bisoximester wie z. B. O-Acetylacetoxim oder Bis(isopropyliminocarbonat);
- Carbonsäureanhydride, z. B. Essigsäureanhydrid, Benzoësäureanhydrid, m-Chlorbenzoësäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- Enolester wie z. B. Isopropenylacetat;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- ammoniumsubstituierte Nitrile wie z. B. N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat;
- Acylierungsprodukte von Propyldiharnstoff und 2,2-Dimethylpropyldiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylen-diharnstoff;
- α -Acyloxypolyacrylmalonamide, z. B. α -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- Benz-(4H)-1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position;
- kationische Nitrile, wie in DE-A-101 48 577 beschrieben.

[0089] Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfoniumine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5% Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu 0,1 Gew.-%, eingearbeitet. Weitere geeignete Bleichkatalysatoren sind in WO 99/19435 beschrieben.

[0090] Weitere einsetzbare Bleichsysteme auf Basis von Arylimidoperalkansäuren sind in EP-A-0 325 288 und EP-A-0 490 409 beschrieben.

DE 102 18 752 A 1

Bleichstabilisator

[0091] Dabei handelt es sich um Additive, die Schwermetallspuren absorbieren, binden oder komplexieren können. Beispiele für erfundungsgemäß verwendbare Zusätze mit bleichstabilisierender Wirkung sind polyanionische Verbindungen wie Polyphosphate, Polycarboxylate, Polyhydroxypolycarboxylate, lösliche Silikate als vollständig oder teilweise neutralisierte Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere als neutrale Na- oder Mg-Salze, die relativ schwache Bleichstabilisatoren sind. Starke erfundungsgemäß verwendbare Bleichstabilisatoren sind beispielsweise Komplexbildner, wie Ethylenediamintetraacetat (EDTA), Nitritotriessigsäure (NTA), Methylglycidiessigsäure (MGDA), β -Alanidiessigsäure (ADA), Ethylenediamin-N,N'-disuccinat (EDDS) und Phosphonate wie Ethylenediaminetetramethylenphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure in Form der Säuren oder als teilweise oder vollständig neutralisierte Alkalimetallsalze. Vorzugsweise werden die Komplexbildner in Form ihrer Na-Salze eingesetzt.

5

[0092] Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfundungsgemäßen Waschmittel auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich, siehe z. B. US 4,033,718.

10

[0093] Für eine Reihe von Anwendungsfällen ist es zweckmäßig, wenn die erfundungsgemäßen Waschmittel Enzyme enthalten. Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase. Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase. Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym. Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann das erfundungsgemäße Waschmittel noch Enzymstabilisatoren, z. B. Calciumpropional, Natriumformiat oder Borsäure oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

15

[0094] Die Bestandteile von Waschmitteln sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die obigen und die weiter unten folgenden Listen geeigneter Bestandteile geben nur einen exemplarischen Ausschnitt der bekannten geeigneten Bestandteile wieder.

20

[0095] Die erfundungsgemäßen Waschmittel können neben den bisher genannten Hauptkomponenten noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

25

Bekannte Dispergiermittel, wie Naphthalinsulfonsäurekondensate oder Polycarboxilate, Schmutztragemittel, Soil release Agentien, wie Polyetherester, Inkrustationsinhibitoren, pH-regulierende Verbindungen wie Alkalien bzw. Alkalispender (NaOH, KOH, Pentanatriummetasilikat, Natriumcarbonat) oder Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Amidoschwefelsäure, Citronensäure) Puffersysteme, wie Acetat oder Phosphatpuffer, Ionenautauscher, Parfüm, Farbstoffe, Vergrauungsinhibitoren, optische (fluoreszierende) Aufheller, Farübertragungsinhibitoren wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Biozide, wie Isothiazolinone oder 2-Bromo-2-nitro-1,3-propandiol, hydrotrope Verbindungen als Lösungsvermittler bzw. Solubilisatoren, wie Cumolsulfonate, Toluolsulfonate, kurzkettige Fettsäuren, Harnstoff, Alkohole oder Phosphorsäurealkyl-/arylester, Schaumregulatoren zur Stabilisierung oder Dämpfung des Schaums, z. B. Siliconöle, Haut- und Korrosionsschutzmittel, desinfizierende Verbindungen oder Systeme, wie z. B. solche die Chlor oder unterchlorige Säure freisetzen wie Dichlorisocyanurat oder die Iod enthalten, Verdickungsmittel und Stell- und Konfektionierungsmittel.

30

35

40

Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymer

[0096] Geeignete Soil-Release-Polymer und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise: Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethyenglycol und/oder Propylen glycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren; Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.

45

[0097] Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US-A 3,557,039, GB-A 1 154 730, EP-A-185 427, EP-A-241 984, EP-A-241 985, EP-A-272 033 und US-A 5,142,020.

50

[0098] Weitere geeignete Soil-Release-Polymer sind amphiphile Pfpf- oder Copolymeren von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US-A 4,746,456, US-A 4,846,995, DE-A-37 11 299, US-A 4,904,408, US-A 4,846,994 und US-A 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.

55

Farübertragungsinhibitoren

[0099] Als Farübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und Copolymeren des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie verzweigte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B-22 32 353, DE-A-28 14 287, DE-A-28 14 329 und DE-A-43 16 023.

60

[0100] Geeignete Polyvinylpyridinbetaine sind z. B. in Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products, AOCS Press, 2000, Seite 113 beschrieben.

[0101] Neben der Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln für die Textilwäsche im Haushalt sind die erfundungsgemäß verwendbaren Waschmittelzusammensetzungen auch im Bereich der gewerblichen Textilwäsche und der gewerblichen Reinigung einsetzbar. In der Regel wird in diesem Einsatzbereich Peressigsäure als Bleichmittel eingesetzt, die als wässrige Lösung der Waschflotte zugesetzt wird.

65

DE 102 18 752 A 1

Verwendung in Textilwaschmitteln

[0102] Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 5 – 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, mindestens eines anionischen und/- oder nichtionischen Tensids, einschließlich der erfindungsgemäßen Gemische,
- 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, mindestens eines organischen Cobuilders,
- 10 – 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Bleichaktivators, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Bleichaktivatoren,
- 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-%, eines Bleichkatalysators,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5%, eines polymeren Farübertragungsinhibitors,
- 15 – 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Protease,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Lipase,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0% Gew.-% eines Soil-Release-Polymers,

ad 100% übliche Hilfs- und Begleitstoffe und Wasser.

20 [0103] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Builder sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Zeolith A und P sowie amorphe und kristalline Na-Silikate sowie Schichtsilikate.

[0104] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte organische Cobuilder sind Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylester-Terpolymeren und Citronensäure.

[0105] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Bleichmittel sind Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat.

25 [0106] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anionische Tenside sind lineare und leicht verzweigte Alkylbenzolsulfonate (LAS), Fettalkoholsulfate/ethersulfate und Seifen.

[0107] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Protease, Lipase, Amylase und Cellulase. Von den handelsüblichen Enzymen werden dem Waschmittel in der Regel Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 30 1,5 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase, Desazym und Esperase. Eine geeignete Lipasen ist z. B. Lipolase. Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym.

30 [0108] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymeren sind Pfropfpolymeren von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2.500–8.000 im Gewichtsverhältnis 1, 2 : 1 bis 3,0 : 1, Polyethylenterephthalate/Oxyethylenterephthalate der Molmasse 3.000 bis 25.000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5.000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8 : 1 bis 1 : 1 sowie Blockpolykondensate gemäß DE-A-44 03 866.

35 [0109] Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Farübertragungsinhibitoren sind lösliche NVP-Homopolymeren und/oder Vinylpyrrolidon- und Vinylimidazol-Copolymere mit Molmassen über 5.000.

[0110] Die Waschmittel liegen häufig in fester, pulverförmiger Form vor, und enthalten dann in der Regel zusätzlich übliche Stellmittel, die ihnen eine gute Rieselfähigkeit, Dosierbarkeit und Löslichkeit verleihen und die das Zusammenbacken und Stauben verhüten, wie Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat.

40 [0111] Die erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganischer Stellmittel enthalten. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßes Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis 8 Gew.-% an Stellmitteln.

45 [0112] Die erfindungsgemäßes Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1.200, insbesondere 500 bis 950 g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau. Kompakt- oder Ultra-Kompaktwaschmittel sowie Extrudate weisen ein Schüttgewicht > 600 g/l auf. Diese gewinnen immer mehr an Bedeutung.

50 [0113] Sofern sie in flüssiger Form eingesetzt werden sollen, können sie als wässrige Mikroemulsionen, Emulsionen oder Lösungen vorliegen. In flüssigen Waschmitteln können zusätzlich Lösungsmittel wie Ethanol, i-Propanol, 1,2-Propanoglykol, oder Butylglykol verwendet werden.

[0114] Bei geförmigen erfindungsgemäßes Waschmitteln können zusätzlich Verdicker, wie z. B. Polysaccharide und/oder schwach vernetzte Polycarboxylate (beispielsweise Carbopol® der Fa. Goodrich) eingesetzt werden.

55 [0115] Bei tablettenförmigen Waschmitteln werden zusätzlich Tabletterhilfsmittel wie z. B. Polyethyenglykole mit Molmassen > 1000 g/mol, Polymerdispersionen, und Tablettensprengmittel wie Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, z. B. Citronensäure + Natriumbicarbonat, um nur einige zu nennen, benötigt.

[0116] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Gemische bei der Herstellung von Waschmitteln.

60 [0117] Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Waschverfahren unter Einsatz eines erfindungsgemäßes Waschmittels.

[0118] Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Herstellungsbeispiele

65 [0119] Der Alkohol und KOH (fein gepulvert) werden vermischt und bei 80°C und 40 mbar über 1 Stunde entwässert. Das Reaktionsprodukt wird in einen Autoklaven gegeben, der Autoklav 2 mal mit Stickstoff inertisiert und dann auf 120°C erwärmt. Innerhalb von 15 Minuten wird Ethylenoxid bis zu einem Maximaldruck von 1 bar zudosiert. Man hält

DE 102 18 752 A 1

5 min bei diesem Druck, steigert den Druck dann durch Zugabe von Ethylenoxid innerhalb 60 min auf 3 bar, hält 5 Stunden bei diesem Druck und steigert schließlich den Druck bis auf 6 bar. Bei der letzten Dosierung wird nur soviel Ethylenoxid zugegeben, bis die unten angegebene Menge Ethylenoxid erreicht ist. Der Druck wird dann durch Zudosierung von Stickstoff bei 6 bar gehalten. Nach weiteren 10 Stunden Reaktionszeit wird auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen, und der Reaktionsaustrag wird ausgefüllt. Am Rotationsverdampfer werden flüchtige Anteile bei 30 mbar und 80°C entfernt.

5

Beispiel 1

2-Propylheptanol + 5 EO

10

[0120] Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 661 g Ethylenoxid (15,0 mol) und 2,3 g KOH verwendet.

Beispiel 2

2-Propylheptanol + 7 EO

15

[0121] Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 925 g Ethylenoxid (21,0 mol) und 2,8 g KOH verwendet.

Beispiel 3

2-Propylheptanol + 10 EO

20

[0122] Es wurden 474 g 2-Propylheptanol (3,0 mol), 1.322 g Ethylenoxid (30,0 mol) und 3,6 g KOH verwendet.

25

Beispiel 4

iso-C13-Alkohol 5 EO

35

[0123] Es wurden 401 g iso-C13-Alkohol (2,0 mol), 441 g Ethylenoxid (10,0 mol) und 1,7 g KOH verwendet.

30

Beispiel 5

iso-C13-Alkohol 7 EO

35

[0124] Es wurden 401 g iso-C13-Alkohol (2,0 mol), 617 g Ethylenoxid (14,0 mol) und 2,0 g KOH verwendet.

40

Beispiel 6

iso-C13-Alkohol 11 EO

40

[0125] Es wurden 401 g iso-C13-Alkohol (2,0 mol), 969 g Ethylenoxid (22,0 mol) und 2,7 g KOH verwendet.

45

Anwendungsbeispiele

Waschbedingungen

Gerät	Primärwäsche	45
Waschflotte	Lauder-o-meter von Atlas, Chicago USA	
Waschdauer	250 ml	
Waschmitteldosierung	30 min. bei angegebener Temperatur (einschließlich Aufheizzeit)	
Wasserhärte	4,5 g/l	50
Flottenverhältnis	3 mmol/l Ca : Mg 4 : 1	
	1 : 12,5	

55

Prüfgewebe

wfk 10C Wollfett/Pigment auf Baumwolle	Hersteller
wfk 10D Hautfett/Pigment auf Baumwolle	wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutschland
wfk 20D Hautfett/Pigment auf Mischgewebe	wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutschland
wfk 10PF Pflanzenfett/Pigment auf Baumwolle	wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutschland
EMPA 101 Olivenöl/Ruß auf Baumwolle	EMPA Testmaterialien, St. Gallen, Schweiz

60

[0126] Die gewaschenen Prüfgewebe werden mit einem Photometer von Datacolor (Elrepho 2000) vermessen. Angegeben ist die Schmutzentfernung in Prozent. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher die Schmutzentfernung ist.

65

Waschformulierung

12,0
14,4%
3,0%
4,0%
0,5%
5,0%
4,0%
1,2%
30%
wie angegeben
Rest auf 100%

15

$$\bullet \quad \% \text{Schmutzenfernung} = \frac{R(\text{nach der Wäsche}) - R(\text{vor der Wäsche}) \times 100}{R(\text{vor dem Anschmutzen}) - R(\text{vor der Wäsche})}$$

20 R = Remissionswert bei 460 nm

[0127] Die Ergebnisse der Waschversuche sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

Tensid 1 aus Beispiel	Tensid 2 aus Beispiel	Menge Tensid 1 [%]	Menge Tensid 2 [%]	Wasch- temperatur	Gewebetyp		wfk 10D	wfk 20 D	wfk 10 PF	EMPA 101
					wfk 10C	Schmutz- entf. in %				
1	-	6	-	25°C	5,2	0,4	4,0	-	-	-
1	4	3	3	25°C	-	19,9	26,2	-	-	-
1	5	3	3	25°C	7,7	20,4	22,5	-	-	-
1	-	6	-	40°C	6,1	0,4	3,5	6,9	3,3	3,3
1	4	3	3	40°C	23,2	29,5	32,5	26,3	7,7	7,7
1	5	3	3	40°C	17,6	24,6	30,8	-	11,1	11,1
1	6	4	2	40°C	25,0	30,6	31,1	28,7	6,3	6,3
1	-	6	-	60°C	13,1	0,7	5,9	15,8	7,5	7,5
1	4	3	3	60°C	40,8	48,9	27,7	29,4	-	-
1	5	3	3	60°C	28,1	32,2	59,5	-	11,3	11,3
1	6	4	2	60°C	23,4	40,8	31,7	40,1	16,9	16,9
2	-	6	-	40°C	4,9	26,0	10,3	5,7	9,2	9,2
2	4	3	3	40°C	15,8	46,1	21,5	11,8	12,2	12,2
2	5	3	3	40°C	19,4	37,9	36,8	18,6	15,1	15,1
2	-	6	-	60°C	17,9	32,0	7,7	6,9	10,7	10,7
2	4	3	3	60°C	29,9	40,8	18,5	18,8	11,6	11,6
2	5	3	3	60°C	25,6	46,6	40,0	26,4	17,4	17,4

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65

				40°C	7,6	2,1	1,9	7,5	7,0
3	-	6	-	40°C	15,5	19,2	16,4	-	10,8
3	4	3	3	40°C	19,4	37,8	41,7	31,6	8,1
3	5	3	3	40°C					
3	-	6	-	60°C	14,7	0,3	7,2	13,5	10,8
3	4	3	3	60°C	28,5	18,8	35,6	-	21,2
3	5	3	3	60°C	25,3	40,1	34,5	30,0	17,2
3	-	6	-						

[0128] Wie aus den in der Tabelle zusammengefassten Ergebnissen hervorgeht, fährt der Einsatz des erfundungsgemäßen Alkoxylatgemisches zu einer deutlichen Verbesserung der Primärwaschwirkung im Waschmittel.

Patentansprüche

1. Alkoxylatgemisch, enthaltend
0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (I) 5
 $C_nH_{2n+1}O(A)_x(B)_yH$ (I)
- mit der Bedeutung
 A Ethylenoxy
 B C₃-C₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,
 wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,
 n ganze Zahl im Bereich von 8 bis 11, 10
 x Zahl im Bereich von 1 bis 20,
 y Zahl im Bereich von 0 bis 10, und
 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkoxylates der allgemeinen Formel (II) 15
- $C_mH_{2m+1}O(A)_v(B)_wH$ (II)
- mit der Bedeutung 20
 A Ethylenoxy
 B C₃-C₁₀-Alkylenoxy oder Gemische davon,
 wobei Gruppen A und B statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier oder mehrerer Blöcke in beliebiger Reihenfolge vorliegen können,
 m ganze Zahl im Bereich von 12 bis 24, 25
 v Zahl im Bereich von 1 bis 50,
 w Zahl im Bereich von 0 bis 10.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) n den Wert 10 hat.
3. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) C₁₀H₂₁ die Bedeutung C₅H₁₁CH(C₃H₇)CH₂ hat. 30
4. Gemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) 70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und 35
 1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat; im Gemisch vorliegen.
5. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass im Alkoxylat der allgemeinen Formel (II) m eine ganze Zahl im Bereich von 12 bis 18 ist. 40
6. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass im Alkoxylat der allgemeinen Formel (I) x eine Zahl im Bereich von 3 bis 12 ist und y den Wert 0 hat, und in der allgemeinen Formel (II) v eine Zahl im Bereich von 3 bis 15 ist und w den Wert 0 hat.
7. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylatgemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Alkanole der allgemeinen Formel C_nH_{2n+1}OH und C_mH_{2m+1}OH mit der angegebenen Bedeutung für n und m mit C₂₋₅-Alkylenoxiden unter Alkoxilierungsbedingungen umgesetzt werden und vor oder nach dem Alkoxylieren oder nach einem teilweisen Alkoxylieren miteinander gemischt werden. 45
8. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend ein Alkoxylatgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkoxylatgemisch in einer Menge von 0,01 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, vorliegt.
10. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß Anspruch 8 oder 9 zum Waschen oder Reinigen von Textilien. 50

55

60

65

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/04332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C41/03 C07C43/11 C11D1/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 04183 A (DOW CHEMICAL CO) 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application the whole document	1-7,9,10
Y		8
Y	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application page 2, line 5 -page 3, line 5; claims 4-6	8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/09/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Palenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/04332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0104183	A 18-01-2001	AU	5788500 A	30-01-2001
		AU	5920900 A	30-01-2001
		AU	5923400 A	30-01-2001
		BR	0011792 A	12-03-2002
		BR	0012235 A	26-03-2002
		BR	0013193 A	02-07-2002
		CA	2376034 A1	18-01-2001
		CA	2376306 A1	18-01-2001
		CA	2378466 A1	18-01-2001
		CN	1358208 T	10-07-2002
		CN	1359402 T	17-07-2002
		CN	1360607 T	24-07-2002
		EP	1214368 A1	19-06-2002
		EP	1203045 A1	08-05-2002
		EP	1200506 A1	02-05-2002
		JP	2003504468 T	04-02-2003
		JP	2003504499 T	04-02-2003
		WO	0104178 A1	18-01-2001
		WO	0104179 A1	18-01-2001
		WO	0104183 A1	18-01-2001
		US	6355845 B1	12-03-2002
		US	6429342 B1	06-08-2002
		US	2002198413 A1	26-12-2002
		ZA	200109789 A	28-11-2002
WO 9411331	A	SE	501132 C2	21-11-1994
		AT	153327 T	15-06-1997
		AT	153328 T	15-06-1997
		CA	2148706 A1	26-05-1994
		DE	69310925 D1	26-06-1997
		DE	69310925 T2	28-08-1997
		DE	69310926 D1	26-06-1997
		DE	69310926 T2	28-08-1997
		EP	0669906 A1	06-09-1995
		EP	0669907 A1	06-09-1995
		ES	2104333 T3	01-10-1997
		ES	2105602 T3	16-10-1997
		FI	952430 A	18-05-1995
		FI	952431 A	18-05-1995
		JP	8502992 T	02-04-1996
		JP	8502993 T	02-04-1996
		NO	951961 A	18-05-1995
		NO	951962 A	18-05-1995
		SE	9203478 A	20-05-1994
		WO	9411330 A1	26-05-1994
		US	5608118 A	04-03-1997
		US	5661121 A	26-08-1997